

Activité S2 C.3 : Constante d'équilibre d'une réaction redox

activité S2 C.3.1. Réaction du cuivre

- 1°) Montrer que le cuivre ne réduit pas l'eau en milieu acide ($\text{pH} = 0$).
- 2°) Montrer par contre qu'il y a oxydation du cuivre si l'eau en milieu acide contient du dioxygène. Écrire la réaction ayant lieu. Le cuivre est-il oxydé à l'état Cu^+ ou Cu^{2+} ?

Données : à 298 K et $\text{pH} = 0$:

$$E^\circ (\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V} ; E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V} ; E^\circ (\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}) = 0,52 \text{ V} ; E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}.$$

activité S2 C.3.2. Électrochimie du cuivre

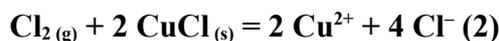
- 1°) Soit les espèces $\text{Cu}_{(s)}$, Cu^+ et Cu^{2+} :
 - a°) Calculer le potentiel standard E_4° du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$.
 - b°) Calculer la constante d'équilibre K_1° de la réaction (1) ci-dessous :



- c°) Comment peut-on appeler cette réaction ?

- 2°) Soit les espèces $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{CuCl}_{(s)}$, Cl^- , $\text{Cl}_{2(g)}$, Cu^+ et Cu^{2+} :

- a°) Calculer le potentiel standard E_5° du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{CuCl}_{(s)}$.
 - b°) Calculer la constante d'équilibre K_2° de la réaction (2) ci-dessous :



- c°) Les ions Cu^{2+} peuvent-ils, en milieu aqueux, oxyder les ions chlorures en dichlore ?

Données : à 298 K et $\text{pH} = 0$:

$$E_1^\circ = E^\circ (\text{Cu}^+ / \text{Cu}_{(s)}) = 0,55 \text{ V} ; \quad E_2^\circ = E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V} ;$$

$$E_3^\circ = E^\circ (\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V} ; \quad E_4^\circ = E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) \text{ à déterminer} ;$$

$$E_5^\circ = E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{CuCl}_{(s)}) \text{ à déterminer} ; \text{CuCl}_{(s)} = \text{Cl}^- + \text{Cu}^+ \text{ de constante d'équilibre } K^\circ = K_s = 10^{-6}$$

activité S2 C.3.3. Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II)

L'élaboration de piles et la mesure de force électromotrice permettent de déterminer certaines constantes d'équilibre. L'étude qui va suivre se propose d'utiliser une pile pour déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II).

Dans un bécher (noté 1), on verse 100 mL d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration molaire $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, puis on y plonge une électrode d'argent.

Dans un second bécher (noté 2), on verse 100 mL d'une solution de chlorure de cobalt CoCl_2 de concentration molaire $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, puis on y plonge une électrode de cobalt.

On relie les deux béchers par un pont salin contenant du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 .

On mesure alors une force électromotrice, notée ΔE , aux bornes de la pile ainsi constituée. L'expérience donne : $\Delta E = 1,05 \text{ V}$ à une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

1°) Schématisation de la pile.

a°) Effectuer un schéma de la pile.

b°) Indiquer le rôle du pont salin ?

c°) Expliquer pourquoi on ne peut-on pas utiliser un pont contenant du bromure de potassium ?

2°) Détermination du potentiel standard du couple $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Co}_{(\text{s})}$

a°) Écrire l'équation de la réaction ayant lieu dans la pile quand celle-ci débite sachant que l'électrode d'argent constitue le pôle positif de la pile.

b°) En négligeant le potentiel de jonction et à l'aide des relations de Nernst, donner l'expression littérale de la force électromotrice de la pile.

c°) Déterminer, dans les conditions de l'expérience, la valeur du potentiel standard du couple $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Co}_{(\text{s})}$ sachant que $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}) = 0,80 \text{ V}$.

d°) Donner la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile.

e°) Déterminer la composition de la pile lorsque celle-ci est usée, c'est-à-dire ne débite plus.

3°) Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II) $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

On ajoute dans le bécher 2, contenant les ions Co^{2+} en solution aqueuse, une pastille d'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}_{(\text{s})}$. L'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ précipite.

On mesure alors la force électromotrice de la nouvelle pile ainsi constituée et on obtient une valeur $\Delta E' = 1,18 \text{ V}$.

a°) Déterminer la valeur de la concentration molaire des ions Co^{2+} dans le bécher 2.

b°) En déduire la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II) si le pH dans le bécher 2 vaut 9,25.